

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097009  
(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl. C01B 31/02  
B82B 1/00  
H01B 1/06  
H01L 29/06

(21)Application number : 2000-286108

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

UNIV NAGOYA

NEC CORP

(22)Date of filing : 20.09.2000

(72)Inventor : IIJIMA SUMIO

BANDO TOSHIHARU

SUENAGA KAZUTOMO

HIRAHARA YOSHIOJI

OKAZAKI TOSHIYA

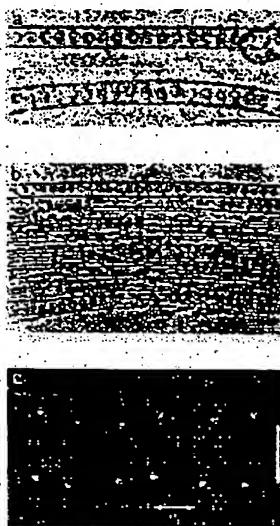
SHINOHARA HISANORI

## (54) HYBRID MONOLAYED CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new hybrid monolayered carbon nanotube, which can include several substances in air space within a cylinder and is potentially used in a broad business, information and communication, a chemical industry and the like.

**SOLUTION:** The hybrid monolayered carbon nanotube includes one, two or more different substances among a metal, an organic molecule, an organometallic compound, a magnetic substance, a semiconductor, a complex, a gas, an inorganic solid compound or the like in air space within a cylinder of the monolayered carbon nanotube. It is exemplified, lead, tin, copper and the like as a metal, naphthalene, anthracene and the like as an organic matter, samarium, iron or the like as a magnetic substance, carbon oxide and the like as a gas.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-97009

(P2002-97009A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int. C.17

識別記号

C 0 1 B 31/02

1 0 1

Z A A

B 8 2 B 1/00

H 0 1 B 1/06

H 0 1 L 29/06

審査請求 未請求 請求項の数 4

○ L

マーク(参考)

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F 4G046

Z A A 5G301

B 8 2 B 1/00

Z

H 0 1 B 1/06

H 0 1 L 29/06

(全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-286108(P2000-286108)

(22) 出願日

平成12年9月20日(2000.9.20)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

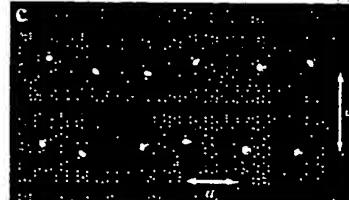
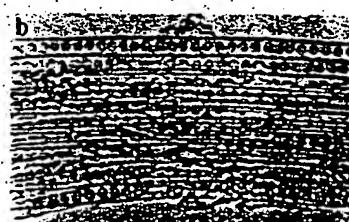
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハイブリッド単層カーボンナノチューブ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 円筒内空隙に様々な物質を内包することができ、情報通信ならびに化学工業等の広い分野で使用される可能性を秘めた新しいハイブリッド単層カーボンナノチューブを提供する。

【解決手段】 単層カーボンナノチューブの円筒内空隙に金属、有機分子、有機金属化合物、磁性体、半導体、結体、気体、無機固体化合物等のうちいずれか1種または2種以上の異物質が内包されてなるハイブリッド単層カーボンナノチューブとする。金属としては、鉛、錫、銅等、有機物としてはナフタレン、アントラゼン等、磁性体としてはサマリウム、鉄等、気体として酸化炭素等、があげられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単層カーボンナノチューブの円筒内空隙に異物質が内包されてなることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブ。

【請求項2】 内包される異物質が、炭素クラスター、金属、有機分子、有機金属化合物、磁性体、半導体、超伝導体、錯体、気体、無機固体化合物のいずれか1種または2種以上であることを特徴とする請求項1記載のハイブリッド単層カーボンナノチューブ。

【請求項3】 内包される異物質が、金属内包フラー  
ンであることを特徴とする請求項1または2記載のハイ  
ブリッド単層カーボンナノチューブ。

【請求項4】 内包される異物質が、有毒ガスであるこ  
とを特徴とする請求項1または2記載のハイブリッド単  
層カーボンナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ハイブリッド単層カーボンナノチューブに関するものである。さらには、この出願の発明は、円筒内空隙に様々な物質を内包することができ、情報通信ならびに化学工業等の広い分野で使用される可能性を秘めた新しいハイブリッド単層カーボンナノチューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】カーボンナノチューブは、エネルギー分野を始め、情報通信、航空・宇宙、生体・医療等の幅広い分野で、次世代の高機能材料として注目されている物質である。このカーボンナノチューブには、チューブを形成するグラファイトシートが一層である、いわゆる単層カーボンナノチューブ(SWNT)と、グラファイトシートの円筒が多数入れ子状に重なった多層カーボンナノチューブ(MWNT)とがある。カーボンナノチューブの持つ電子放出機能、水素吸蔵機能、磁気機能等を効率よく応用するための研究および開発においては、カーボンナノチューブの構造の単純化とその特異な性質から、主にSWNTが用いられている。そして近年では、SWNTを様々なに加工することで、化学的または物理的に修飾された新しいナノ複合材料を創製することなどが議論されている。

【0003】具体的には、SWNT自体の電気的、機械的特徴を全く違ったものに改変できる可能性から、SWNTの円筒内空隙に様々な原子や分子等を導入することが議論され、その研究が進められている。そして、SWNTの円筒内空隙にC<sub>60</sub>分子が内包されたC<sub>60</sub>@SWNT(記号@は一般に内包を意味する)が既に発見されている。また、この出願の発明者らによって異物質を内包した多層カーボンナノチューブとその製法については提案(特願平4-341747)されている。

【0004】しかしながら、SWNTを基本とし、その円筒内空隙に様々な物質を内包させた新材料およびその

製造技術については未だ知られていないのが現状である。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、円筒内空隙に様々な物質を内包することができ、情報通信ならびに化学工業等の広い分野で使用される可能性を秘めた新しいハイブリッド単層カーボンナノチューブを提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0007】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの円筒内空隙に異物質が内包されてなることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブを提供する。

【0008】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明について、内包される異物質が、金属、有機分子、有機金属化合物、磁性体、半導体、超伝導体、錯体、気体、無機固体化合物のいずれか1種または2種以上であることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブを、第3には、内包される異物質が、金属内包フラー  
ンであることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブを、第4には、内包される異物質が、有毒ガスであることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブなどもその態様として提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0010】まず、この出願の発明が提供するハイブリッド単層カーボンナノチューブは、SWNTの円筒内空隙に異物質を内包させてなることを特徴としている。

【0011】内包される物質としては、金属、有機分子、有機金属化合物、磁性体、半導体、超伝導体、錯体、気体、無機固体化合物等のうちのいずれか1種または2種以上を選択する事ができる。

【0012】たとえば、金属としては、鉛、錫、銅、インジウム、水銀、アルカリ金属、遷移金属等の各種金属およびその化合物を、有機分子としてはナフタレン、アントラゼン、フェナントレン、ピレン、ペリレン等の芳香族化合物や有機分子半導体及びシアニン色素、ベータカロチン等の有機色素分子等を、また、フラー  
ン、ス  
ーパーフラ  
ー  
ン等の炭素クラスターやそれらが金属原子を内包した金属内包フラー  
ン、さらにはフェロセン等に代表される有機金属化合物等を用いる事ができる。

また、磁性体としてはサマリウム、ガドリニウム、ランタン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素及びその混合物等を、半導体としてはシリコン、ゲルマニウム、砒化ガ

リウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛等を、超伝導体としては鉛、錫、ガリウム等の元素を、そして、有機金属錯体や無機金属錯体、水素、ボウ素、窒素、酸素等を用いることができる。また気体としては酸化炭素、一酸化窒素、不活性ガスあるいは有毒ガス等の気体や、シラン、ジシラン、ゲルマン、ジクロルシラン、アルシン、オスフィン、セレン化水素、硫化水素、トリエチルガリウム、ジメチル亜鉛、ヘキサフルオロタングステンなど、所望する元素の水素化物、塩化物、弗化物、アルコキシ化合物、アルキル化合物並びにその組み合わせからなるガス状物質等も用いる事ができる。

【0013】以上の物質のうち、金属内包フラーインは、 $C_{60}$ 分子とは異なって狭いバンドギャップを有する半導体であり、そのバンドギャップは内包する金属原子の数によって様々な値をとることが知られている。このような金属内包フラーインをSWNTに内包させることができれば、複合材料としてより興味深いものが提供されることになる。

【0014】この出願の発明のハイブリッド単層カーボンナノチューブは、SWNTの円筒内空隙に、以上のような異物質がさやの中の豆のような状態で配置する構造となっている。この異物質は、SWNT内に比較的の安定に配置していることから、従来空気中では不安定であったものでも安定に保存あるいは利用できる可能性が高く、有害なものを無害にして保存あるいは利用できる可能性もある。

【0015】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0016】

【実施例】（実施例1）出発物質である $G_d @ C_{62}$ とSWNTをガラスアンプルに入れて密封し、500°Cで24時間保持し、反応生成物としてこの出願の発明の $(G_d @ C_{62})_n @ SWNT$ を得た。

【0017】得られた $(G_d @ C_{62})_n @ SWNT$ を試料とし、電子エネルギー損失分光計を備えた高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）により観察を行った。試料は、超音波にかけてヘキサン中に分散させ、その懸濁液を電子顕微鏡のマイクログリッドに滴下して、120kVの設定で像観察を、117kVの設定で分光測定を行なった。

【A】図1（a）（b）に、 $(G_d @ C_{62})_n @ SWNT$ のHRTEM像を例示した。また、図1（c）には、 $(G_d @ C_{62})_n @ SWNT$ の構造モデルを例示した。

【0018】図1（a）より、SWNTs内には $G_d @ C_{62}$ が鎖状に一列に並んでいることがわかった。鎖状に連なった金属内包フラーインをさらに内包した状態のSWNTの直径は、1.4~1.5nmであった。

【0019】また、図1（a）に見られるように、ほと

んどの $C_{62}$ 分子殻の内側に暗い部分が見られた。この暗部は、フラーインケージ内に何も内包していない $C_{60}$ 分子の場合には観察されないことから、 $C_{62}$ 分子に内包された $G_d$ 原子に相当するといえる。このことから、 $G_d @ C_{62}$ 分子が分解あるいは反応することなく、そのままSWNTに内包されていることがわかった。

【0020】SWNTに内包されたフラーインケージ内の $G_d$ 原子は、フラーインケージである $C_{62}$ 分子の中心から離れた場所に位置していた。そして、フラーインケージに内包される金属原子が一定位置に見えるということから、SWNTに内包されたフラーインケージが室温では回転していないということも確認された。

【0021】図1（b）に示したように、束状のSWNTも多く得られ、そのチューブ同士の中心間距離（図1（c）中のdに相当）の平均は1.64nm以下であった。

【B】図2（a）に、数百のSWNTからなる束状の $(G_d @ C_{62})_n @ SWNT$ のHRTEM像を示した。円筒内空隙が空のSWNTの束も存在したが、ほとんど全ての束状のSWNTが円筒内空隙いっぱいに $G_d @ C_{62}$ を内包していることが確認された。これらは、たとえば図2（b）に例示した、束状のSWNTの電子回折パターンによっても証明された。

【0022】また、図2（b）の電子回折像からは、ナノチューブ束の軸に対して垂直に縞模様をつくる鋭い線が観察できるが、これは隣接する $G_d @ C_{62}$ 分子同士の分子間距離に一致し、 $G_d @ C_{62}$ 分子同士の分子間距離がそれぞれのSWNT束で均一であることが確認された。このことは、図2（c）に示したように、HRTEM像をブリエ変換して解析することによっても確認された。双方のパターンに見られるリングは、グラファイト（100）面からの反射（~0.214nm）に対応している。束状SWNTの軸に対して垂直に並んだ点は、六方最密充填しているSWNTの中心間距離（d）に対応している。

【0023】SWNT内の $G_d @ C_{62}$ 分子は一定の分子間距離をもって配置していることから、SWNTに内包されている鎖状の $G_d @ C_{62}$ は一次元結晶とみなすことができる。その原子間距離（a）を測定すると、1.10±0.03nmであった。シンクロトロンX線回折分析の結果から $C_{2v}$ 型分子対称性を持つとされる三次元分子結晶の原子間距離（たとえば、 $S_c$ 内包フラーイン $S_c @ C_{62}$ のとき1.124nm）とほぼ一致するか、やや小さいことが確認された。なお、同様に一次元結晶とみなすことができるSWNT中の $C_{60}$ や $C_{70}$ については、それぞれ~0.97nmと、~1.02nmであった。

【C】SWNT束の中心に位置するSWNTにも、周辺に位置するSWNTと同様に $G_d @ C_{62}$ が導入されていることが確認された。このことは他の全ての内包物質

についても確認された。束の外側のSWNTから中心側のSWNTへ内包物質が拡散していくことは考えにくいことから、内包物質の導入は、おそらくキャップのとれたSWNT端部で起こるものと考えられる。

【D】数束の(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTを電子エネルギー損失分光法により分析した結果を図3(a)に示した。図3(a)には、GdのN(4d)吸収端(～145eV)とカーボンのK(1s)吸収端(～285eV)が確認された。カーボンのK(1s)吸収端は、フラーレンとSWNTの両方のカーボンに起因するため、299eV付近にシャープなπ\*結合のピークとσ\*結合のプロードなピークを示した。

【0024】このN(4d)とK(1s)の2つの吸収端を適当な散乱断面図を用いて平均化したところ、GdとCの原子比(Gd/C)がおよそ0.0025(±0.00047)であることがわかった。この値は、上記の観察結果からわかったように、直径1.4nmのSWNTに原子間距離1.1nmでGd@C<sub>62</sub>が配置している(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTについて得た計算値である0.0037ととても近い値である。そしてこのことから、この観察で用いた(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNT束におけるGd@C<sub>62</sub>の充填率はほぼ6.8%であることが推定された。

【0025】図3(b)に、上記と同じ試料から得られたGdのM<sub>1</sub>(3d)吸収端を示した。一般に、価電子状態の同定にランタノイド系金属のM(3d)ピーク位置を利用ることができ、その結果から電荷の移動量を知ることができる。図4(b)から、(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTのM<sub>6</sub>およびM<sub>4</sub>吸収端で最も高いピーク位置は、それぞれ1184eVと1214eVであった。これらのピーク位置は、参考スペクトルであるGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピーク位置と完全に一致することから、(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTに内包されたGd原子は3価の状態であることが証明された。一方で、Gd<sup>3+</sup>@C<sub>62</sub><sup>3-</sup>バルク結晶に内包されたGd原子がGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のGd原子と同じスピニ状態(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)であることは既に確認されている。これらのことから、Gd@C<sub>62</sub>に内包されたGd原子の原子価状態は、SWNTに内包される前後で変化せず、たとえば(Gd<sup>3+</sup>@C<sub>62</sub><sup>3-</sup>)<sub>n</sub>@SWNTの状態であることがわかる。

【E】現在になっても(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNT内のC<sub>62</sub>フラーレンゲージの原子価状態は明らかにされて

はないが、上記の結果からは、Gd原子からフラーレンゲージもしくはSWNTへの電荷移動の可能性が示唆された。また、TEM観察において、たとえば(C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWNTや(C<sub>70</sub>)<sub>n</sub>@SWNT等のように金属を内包していないフラーレンを内包したSWNTよりも、(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTの方が電子線照射により壊れやすいことがわかった。これらは、金属内包フラーレンを内包するナノチューブの化学的特性についての重要な発見である。

【0026】(実施例2)内包される異物質として、Sm@C<sub>82</sub>、Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>、La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、Sc<sub>3</sub>N@C<sub>68</sub>等の金属内包フラーレンや、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>80</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>等の中空フラーレン、フェロセン等の各種の物質を用いた場合でも、同様にこれらの異物質を内包したハイブリッドカーボンナノチューブが得られることが確認された。

【0027】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0028】

【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明によって、円筒内空隙に様々な物質を内包することができ、情報通信ならびに化学工業等の広い分野で使用される可能性を秘めた新しいハイブリッド単層カーボンナノチューブが提供される。

【図面の簡単な説明】

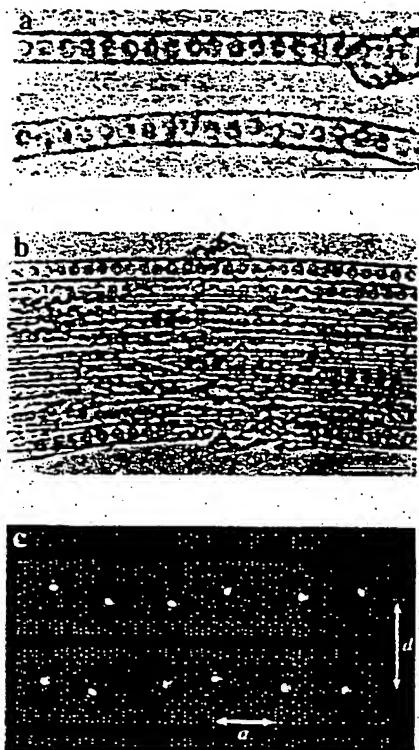
【図1】(a)は単離された(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTの、(b)は束状の(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTのHRTEM像を示した図である。(c)は、金属内包フラーレンを内包したSWNTである(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTの構造式を示した概略図である。

【図2】(a)は、数百のSWNTからなる束状SWNTのHRTEM像を示した図である。(b)は、束状のSWNTの電子回折パターンを示した図である。

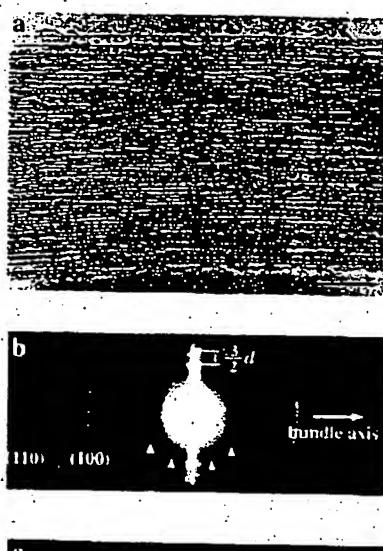
(c)は、HRTEM像(a)をフーリエ変換した図を示した。

【図3】(a)は、数束の(Gd@C<sub>62</sub>)<sub>n</sub>@SWNTを電子エネルギー損失分光法により得たスペクトルのGdのN(4d)吸収端(～145eV)とカーボンのK(1s)吸収端(～285eV)を示した。(b)は、(a)と同じ試料から得られたGdのM(3d)吸収端を示した。

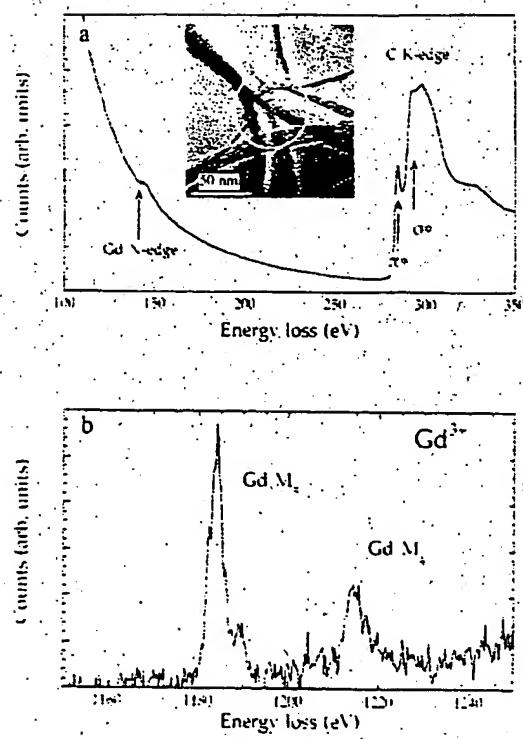
[図1]



[図2]



[図3]



## フロントページの続き

(72)発明者 坂東 俊治

愛知県日進市赤池5-1305 アクトピア赤  
池II-201

(72)発明者 末永 和知

愛知県名古屋市天白区中平1-603 アム  
ール中平601

(72)発明者 平原 佳織

愛知県日進市梅森台1-45 コーポ梅五  
203

(72)発明者 岡崎 俊也

愛知県名古屋市昭和区神村町1-31-1  
ユーハウスドーム四ツ谷1004

(72)発明者 篠原 久典

愛知県名古屋市天白区植田本町3-917

F ダーム(参考) 4G046 BC00 CB01

5G301 CD10